

46-
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A) 平2-209927

⑤ Int. Cl.⁵

C 08 G 77/06

識別記号

NUB

庁内整理番号

6609-4 J

⑬ 公開 平成2年(1990)8月21日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 ポリメチルシルセスキオキサン粉末の製造方法

⑯ 特 願 平1-31948

⑰ 出 願 平1(1989)2月9日

⑱ 発 明 者 寺 江 信 幸 群馬県安中市磯部2-13-1 信越化学工業株式会社シリ
 コーン電子材料技術研究所内
 ⑲ 発 明 者 井 口 良 範 群馬県安中市磯部2-13-1 信越化学工業株式会社シリ
 コーン電子材料技術研究所内
 ⑳ 発 明 者 岡 本 哲 夫 群馬県安中市磯部2-13-1 信越化学工業株式会社シリ
 コーン電子材料技術研究所内
 ㉑ 発 明 者 須 藤 雅 則 群馬県安中市磯部2-13-1 信越化学工業株式会社シリ
 コーン電子材料技術研究所内
 ㉒ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号
 ㉓ 代 理 人 弁理士 滝田 清暉

明 細 書

1. 発明の名称

ポリメチルシルセスキオキサン粉末の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 一般式 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_2$ (ここでRは炭素数1~4のアルキル基)で表されるメチルトリアルコキシシラン及び/又はその部分加水分解物を、0.01~0.2モル/kgのアルカリ金属水酸化物を含む水溶液中に、アルカリ金属水酸化物を含む水溶液とメチルトリアルコキシシラン及び/又はその部分加水分解物を合計した総量V(kg)と該メチルトリアルコキシシラン及び/又はその部分加水分解物の滴下速度v(g/分)との比v/Vが0.6~6.0となるように滴下して加水分解・縮合させた後、中和し乾燥することを特徴とするポリメチルシルセスキオキサン粉末の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

《産業上の利用分野》

本発明はポリメチルシルセスキオキサンの製造

方法に関する。更に詳しくは、本発明は粉末状のポリメチルシルセスキオキサンの製造方法に関する。

《従来の技術》

自由流動性に優れたポリメチルシルセスキオキサン粉末は、ゴム、プラスチック、塗料、インク、化粧品などの分野において潤滑性、撥水性、防汚性、離型性向上等の目的で使用されている(例えば、特開昭61-159427号、同61-159461号、同61-159463号、同61-159467号、同61-159474号、同61-160981号、同63-8461号、同63-15848号、同63-15849号、同63-17958号公報参照)。

これらのポリメチルシルセスキオキサン粉末の製造法は公知であり、例えば特公昭56-39808号公報には、塩素量が0.1~5.0重量%であるメチルトリアルコキシシラン及び/又はその部分加水分解物を、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩又はNaOHを含む水溶液中

で加水分解・縮合させる方法が開示されている。

しかしながら、この方法では生成するポリメチルシルセスキオキサン粉末中にアルカリ土類金属やアルカリ金属が比較的多量に混入するので吸湿し易く、前記用途に利用する場合、撥水性、防汚性等が損われるという問題があった。又この方法では、原料のメチルトリアルコキシシラン及び／又はその部分加水分解物の塩素量を0.1～5.0重量%に調整しなければならず煩雑であるという問題もあった。特にNaOHを含む水溶液中で加水分解・縮合させる方法によった場合、NaOH水溶液の濃度とメチルトリアルコキシシランの滴下速度が適当でなかったために、ゲル状生成物しか得られないという問題があった。

上記問題を解決した自由流動性に優れたポリメチルシルセスキオキサンを得る方法として、特開昭60-13813号公報には、メチルトリアルコキシシラン及び／又はその部分加水分解縮合物を、アンモニア又はアミン類の水溶液中で加水分解・縮合させる方法が開示されている。

ことに起因する粒子同志の融合ゲル体が一部発生したり、逆に加水分解速度が速くなりすぎて不定形ゲル体が生成する場合があるという欠点がある。そのため、得られたディスパージョンを遠心脱水し、加熱乾燥した後ジェットミル粉砕機などを用いて解砕する場合に、解砕困難なゲル状物があったり、融合に起因すると思われる欠損部が一部にある粉末微粒子ができる場合がある。

更には、攪拌羽根や加水分解槽壁などに凝集したメチルシルセスキオキサゲル化物が付着して、反応後の洗浄に手間がかかるという不利もある。

《発明が解決しようとする課題》

従って本発明の目的は、均一で狭い粒径分布を有するポリメチルシルセスキオキサンの粉末を製造するための簡便な方法を提供することにある。

《課題を解決するための手段》

本発明の上記の諸目的は、一般式 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_3$ （ここでRは炭素数1～4のアルキル基）で表されるメチルトリアルコキシシラン及び／又はその部分加水分解物を、0.01～0.2

しかしながらこの方法では、アンモニア及びアミンの触媒活性が弱いため、これらを触媒として多量に使用しなければならないばかりか、反応時及び乾燥時における、有毒なアンモニアガスの発生やアミン水溶液の排出等の問題がある。

更に、特開昭63-77940号公報には、粒径分布が略一定で且つ真球状であるポリメチルシルセスキオキサン粉末の製法が開示されている。

この方法によれば、メチルトリアルコキシシラン及び／又はその部分加水分解・縮合物及び／又はこのものと有機溶剤との混合液を上層にして、アンモニア又はアミンの水溶液及び／又はこのものと有機溶剤との混合液を下層にして、これらの界面でメチルトリアルコキシシラン及び／又はその部分加水分解縮合物を加水分解・縮合させることにより、上記真球状ポリメチルシルセスキオキサンが得られる。

しかしながら、この方法では二液界面で加水分解・縮合が行われることにより加水分解縮合反応が不均一に行われ、従って、加水分解速度が遅い

モル/kgのアルカリ金属水酸化物を含む水溶液中に、アルカリ金属水酸化物を含む水溶液とメチルトリアルコキシシラン及び／又はその部分加水分解物を合計した総量V[kg]と該メチルトリアルコキシシラン及び／又はその部分加水分解物の滴下速度v[g/分]との比 v/V が0.6～6.0となるように滴下して加水分解・縮合させた後、中和し乾燥することを特徴とするポリメチルシルセスキオキサン粉末の製造方法によって達成された。

本発明における、上記一般式で表されるメチルトリアルコキシシラン及び／又はその部分加水分解物は（以下単にメチルトリアルコキシシランと略す）、公知の方法によりメチルトリクロロシランを適当なアルコールでアルコキシ化することにより得られる。その具体例としては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン等の他、これらのメチルトリアルコキシシランを完全に加水分解するに要する理論量

より少ない量の水を存在させることにより得られる部分加水分解縮合物等を挙げることができる。

本発明においては、これらの化合物を単独又は、2種以上の混合物として使用することができる。

これらのメチルトリアルコキシシランのうち、加水分解速度及び生産性の面からメチルトリメトキシシランが好ましい。

本発明で使用するアルカリ金属水酸化物は、加水分解・縮合反応のためのアルカリ触媒であり、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 CsOH などを例示することができるが、水への溶解性、触媒活性等の面から特に KOH 、 NaOH 及び LiOH が好ましい。

アルカリ金属水酸化物を含む水溶液の濃度は、 $0.01 \sim 0.20$ モル/kgの範囲とするのが良い。

0.01 モル/kg以下では、粒子同志の融合が起こりゲル化する。又、 0.20 モル/kg以上では、メチルトリアルコキシシランの加水分解速度が遅くなりすぎ不定形ゲル体が生成するため好ま

しくない。

本発明の加水分解・縮合反応は、アルカリ金属水酸化物を含む水溶液中にメチルトリアルコキシシランを攪拌しながら滴下することによって行う。反応温度は特に限定されないが、おおむね $0 \sim 80$ ℃程度が好ましく、特に $5 \sim 50$ ℃が好ましい。 0 ℃以下とした場合には氷結する場合があり、 80 ℃以上ではメチルトリアルコキシシランの加水分解速度が速すぎて不定形ゲルの析出が起こり易くなるので好ましくない。

反応の際の攪拌は特に制限がないが、ホモジナイザーのような剪断力の大きな攪拌では粒子同志の衝突により不定形のゲルが生成するため、攪拌羽根による攪拌が好ましく、攪拌速度は $10 \sim 1,000$ rpm程度が好ましい。 10 rpm以下のゆるやかな攪拌では粒子同志の融合が起こりゲル化し易く、 $1,000$ rpm以上では、粒子同志の衝突による不定形ゲルが生成し易くなるので好ましくない。特に、 $20 \sim 300$ rpmとすることが好ましい。

この場合の攪拌羽根の形状は特に制限されず、プロペラ型、平羽根型、湾曲羽根型、イカリ型、傾斜パドル型、ファウドラ型、ブルマージン型等の何れをも使用することができる。又邪魔板は攪拌回転数によって、付けても付けなくても良い。

本発明におけるメチルトリアルコキシシランの滴下は、速すぎても遅すぎても目的とする粉末状のポリメチルシルセスキオキサンが得られない。即ち、アルカリ金属水酸化物を含む水溶液とメチルトリアルコキシシランを合計した総量 V (kg)と、メチルトリアルコキシシランの滴下速度 v (g/min)の比 v/V が $0.6 \sim 6.0$ (g/kg・min)となるように滴下を行う。 v/V を 6.0 (g/kg・min)以上にして滴下した場合には、滴下速度が速すぎるため加水分解・縮合反応が急速に進行して反応熱による急激な温度上昇が生じるので、温度上昇を制御しても不定形ゲル体の生成を防止することができない。

v/V を 0.6 (g/kg・min)以下にして滴下した場合には滴下速度が遅すぎるため加水

分解縮合反応によるポリメチルシルセスキオキサン微粒子の成長速度にばらつきが生じ、粒径分布の広い粒子が得られることになり好ましくない。従って v/V が $0.6 \sim 6.0$ の範囲、好ましくは $0.8 \sim 4.0$ となるように滴下を行う。

又、滴下後約1時間以上の後攪拌を行い反応を完結させることによって良好な結果が得られる。

滴下するメチルトリアルコキシシランのアルカリ金属水酸化物を含む水溶液に対する量比については特に制限されないが、本発明の目的とするポリメチルシルセスキオキサン粉末を得るためには、アルカリ金属水酸化物を含む水溶液100重量部に対して、メチルトリアルコキシシラン5～50重量部を前述したような条件にて滴下することが好ましい。

メチルトリアルコキシシランの滴下量が5重量部以下の場合には、生成粒子が細かすぎて不安定なため、粒子同志の融合が起こりゲル化する。一方、50重量部以上の場合には、生成粒子の成長速度にばらつきが生じて粒径分布が広くなったり、粒

子同志の衝突頻度が高くなるので不定形ゲルの生成などの問題を生じる。従って、メチルトリアルコキシシランの滴下は5～50重量部、特に10～40重量部であることが好ましい。

後攪拌の後、公知の方法によりアルカリ触媒の中和、洗浄脱水乾燥を行う。

中和剤は酸性物質であれば良く、公知のものの中から適宜選択して使用することができるが、中和後の洗浄を容易にするために、塩酸、硫酸、炭酸、酢酸、ギ酸等を使用することが好ましい。

このようにして得られたディスパージョンからポリメチルシルセスキオキサン粉末を得る方法の一つは、例えばディスパージョンを金網を通して抜き取り、遠心分離法、加圧濾過法等により脱水し、得られたペースト状物を100～250℃で加熱乾燥するか、或いはディスパージョンをスプレードライヤーにより直接100～250℃で加熱乾燥した後、ジェットミル粉砕機を用いて解砕を行う方法を挙げることができる。

本発明の方法は原料のメチルトリアルコキシシ

ランの塩含量を調整する必要があるので極めて簡便であるのみならず、加水分解反応器の槽壁や攪拌羽根にポリメチルシルセスキオキサンのゲル化物の付着が殆どないので反応が定量的である。

《発明の効果》

以上詳述した如く、本発明の方法は原料の塩含量を調整する等の煩雑さがない上に、加水分解・縮合反応の制御が容易であるので極めて簡便な方法であり、容易にスケールアップすることができるという利点がある。又、反応が均一に行われるために粒子同志が融合することに起因する融合ゲル体や不定形ゲル体の生成が殆どないので、本発明の方法によって容易に、均一粒径のポリメチルシルセスキオキサン粉末を得ることができる。

《実施例》

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例1.

フロベラ型攪拌翼、冷却用ジャケット、滴下ロート及び温度計付の60ℓステンレス製容器に水

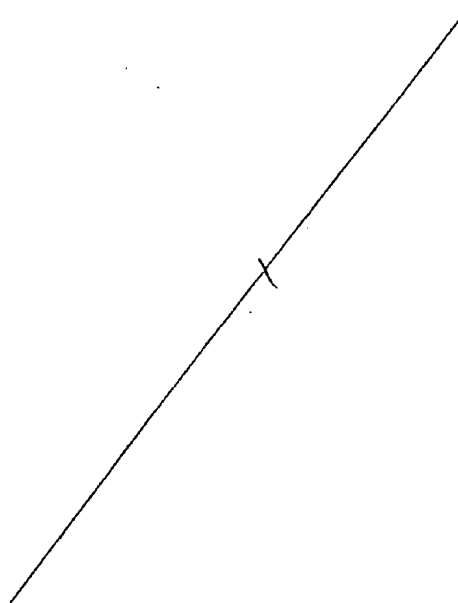
39.9kg並びにKOH100gを入れて15℃に冷却した。攪拌は200rpmで行い、メチルトリメトキシシラン10kgを滴下ロートにより2時間かけて滴下した。その間、反応温度は20℃とし、攪拌は200rpmと一定に保った。滴下終了後、温度及び攪拌を同一に保ったまま1時間攪拌を行い、次いで酢酸100gを添加して中和した。析出した生成物を濾過した後遠心分離により脱水してケーキ状にし、次いで150℃の乾燥器中で含水率が2%以下になるまで乾燥させて粉末状とした。得られた粉末をジェットミルで解砕して白色粉末を得た。

粒径分布をコールターカウンター(MODEL TA-II型)にて測定した所、平均粒径が1.7μmで平均粒径の±30%の範囲内(1.2～2.2μm)に全粒子の91%以上が含まれていた(第1図)。

実施例2～5

第1表に示す配合及び加水分解縮合時の条件以外は実施例1と同様の操作を行い、第1表に示す

ポリメチルシルセスキオキサン粉末を得た。



第 1 表

実施例		2	3	4	5
項 目					
配 合 量	メチルトリエトキシシラン (kg)	—	15.0	—	—
	メチルトリメトキシシラン (kg)	10.0	—	10.0	10.0
	(含有塩素原子濃度)	(1ppm)	(1ppm)	(1ppm)	(1ppm)
	触媒水溶液 (kg)	40.0	40.0	40.0	40.0
	触媒の種類	KOH	KOH	LiOH	NaOH
	触媒量 (kg)	0.1	0.1	0.1	0.1
反 応 条 件	反応温度 (°C)	20	20	20	20
	滴下時間 (時間)	2	2	2	2
	攪拌回転数 (rpm)	50	200	100	200
	中和剤種類	AcOH	AcOH	HCl	AcOH
	中和剤量 (kg)	0.1	0.1	0.1	0.1
生 成 物	粒子形状	球状	球状	球状	球状
	平均粒子径 (μm)	1.2	1.6	1.8	2.0
	粒径分布 (%) *	91	95	89	96

* 粒径分布： 平均粒径の $\pm 30\%$ の範囲内に存在する粒子の全粒子に占める割合

比較例 1.

アルカリ触媒として水酸化カルシウムを用い、メチルトリクロロシランとして塩素量で0.5重量%含有するメチルトリメトキシシランをもちいて加水分解縮合反応を行い、中和を行わなかった他は実施例1と全く同様に反応させた所、反応液はゲル化した。

比較例 2.

アルカリ触媒として濃度28%アンモニア水溶液を4.0kg用い、中和は行わずに反応終了後に80°Cに昇温して1時間加熱した他は実施例2と全く同様にしてポリメチルシルセスキオキサン粉末を得た。この粉末の平均粒子径は1.4 μm 、粒径分布は78%であり、本発明の方法によって得られる場合より粒径分布が広いことが確認された。

比較例 3.

アルカリ触媒の代わりに塩酸触媒を用い、中和剤としてNaOHを用いた他は実施例2と全く同様にしたところ、得られたポリメチルシルセスキ

オキサン粉末は不定型であり、平均粒子径及び粒径分布は夫々2.2 μm 及び56%であった。

以上の比較例1～3の結果は、第2表にまとめた通りであり、何れの場合にも、本発明のような均一粒径のポリメチルシルセスキオキサン粒子を得ることができないことが確認された。

第 2 表

比較例		1	2	3
項 目				
配 合 量	メチルトリメトキシシラン (kg)	10.0	10.0	10.0
	(含有塩素原子濃度)	(0.5%)	(1ppm)	(1ppm)
	触媒水溶液 (kg)	40.0	40.0	40.0
	触媒種類	Ca(OH) ₂	28%NH ₄ OH	HCl
	触媒量 (kg)	0.5	4.0	0.1
反 応 条 件	反応温度 (℃)	20	20 *	20
	滴下時間 (時間)	2	2	2
	攪拌回転数 (rpm)	200	200	200
	中和剤種類	—	—	NaOH
	中和剤量 (kg)	—	—	0.1
生 成 物	粒子形状	ゲル化	球状	不定形
	平均粒子径 (μm)	測定せず	1.4	2.2
	粒径分布 (%)	—	78	56

* 反応終了後80℃で1時間昇温加熱

実施例6～8

第3表に示す配合及び加水分解・縮合反応の条件で実施例1と同様の操作を行い、メチルトリメトキシシラン(含有塩素原子濃度1ppm)の加水分解・縮合を行い同表に示すポリメチルシルセスキオキサン粉末を得た。

第 3 表

実施例		6	7	8
項 目				
配 合 量	メチルトリメトキシシラン (kg)	5.0	20.0	10.0
	触媒水溶液 (kg)	40.0	40.0	40.0
	触媒 (KOH) (kg)	0.1	0.2	0.5
反 応 条 件	滴下時間 (時間)	2	2	2
	反応温度 (℃)	20	10	5
	攪拌回転数 (rpm)	200	100	100
	滴下後攪拌時間 (時間)	1	1	1
	中和剤 (AcOH) (kg)	0.2	0.4	1.0
生 成 物	粒子形状	球状	球状	球状
	平均粒子径 (μm)	1.0	2.8	1.9
	粒径分布 (%)	88	85	93

比較例 4.

メチルトリメトキシシランの使用量を2.0 kgと減らし、滴下時間を30分とした他は実施例1と全く同様にしたところ、球状の粒子は得られたものの、平均粒子径は0.9 μm と小さく、粒径分布も38%と広いものであった。

比較例 5.

メチルトリメトキシシランの使用量を30.0 kgと増やし、滴下時間を5時間とした他は実施例1と全く同様にしたところ粒子の融合が起こり、平均粒子径4.8 μm で粒径分布が22%のポリメチルシルセスキオキサンしか得られなかった。

比較例 6.

アルカリ触媒としてのKOHの量を20 g (0.009 モル/kg)とした (これに対応して中和剤の量も変わる) 他は、実施例1と全く同様にしたところ、反応液はゲル化し球状粒子は得られなかった。

比較例 7.

アルカリ触媒としてのKOHの量を560 g

(0.25 モル/kg)とした (これに対応して中和剤の量も変わる) 他は、実施例1と全く同様にしたところ、反応液はゲル化し球状粒子は得られなかった。

以上の比較例4～7の結果は第4表に示した通りであり、いずれの場合も本発明で得られるような均一粒径のポリメチルシルセスキオキサンを得ることができないことが確認された。

第 4 表

比較例		4	5	6	7
項 目					
配 合 量	メチルトリメトキシシラン (kg)	2.0	30.0	10.0	10.0
	触媒水溶液 (kg)	40.0	40.0	40.0	40.0
	触媒 (KOH) (kg)	0.1	0.1	0.02	0.56
反 応 条 件	滴下時間 (時間)	0.5	5	2	2
	反応温度 (℃)	20	20	20	20
	攪拌回転数 (rpm)	200	200	200	200
	滴下後攪拌 (時間)	0.5	1	1	1
	中和剤 (AcOH) (kg)	0.1	0.1	0.05	0.56
生 成 物	粒子形状	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化
	平均粒子径 (μm)	0.9	4.8	測定せず	測定せず
	粒径分布 (%)	38	22	—	—

実施例 9 ~ 10 及び比較例 8、9

第 5 表に示す配合及び加水分解・縮合時の条件
 以外は、実施例 1 と同様の操作を行い同表にしめ
 すポリメチルシルセスキオキサン粉末を得た。

第 5 表

項 目		実 施 例		比 較 例	
		9	10	8	9
配 合 量	メチルトリメトキシシラン (kg)	10.0	10.0	10.0	10.0
	触媒水溶液 (kg)	40.0	40.0	40.0	40.0
	触媒 (KOH) (kg)	0.1	0.1	0.1	0.1
反 応 条 件	滴下時間 (時間)	1	4	0.5	7
	v/V (g/kg·min)	3.3	0.8	6.7	0.5
	反応温度 (°C)	10	20	10	20
	攪拌回転数 (rpm)	400	100	400	50
	滴下後攪拌 (時間)	1	1	1	1
	中和剤 (AcOH) (kg)	0.1	0.1	0.1	0.1
生 成 物	粒子形状	球状	球状	ゲル化	球状
	平均粒子径 (μm)	2.5	1.7	測定せず	1.6
	粒径分布 (%)	82	94	—	66

第5表の結果は、均一且つ球状のポリメチルシルセスキオキサンを得る上でメチルトリメトキシシランの滴下速度が極めて重要であり、 v/V が0.6より小さくても、6より大きくても均一粒径のポリメチルシルセスキオキサンを得ることができないことが実証された。

4. 図面の簡単な説明

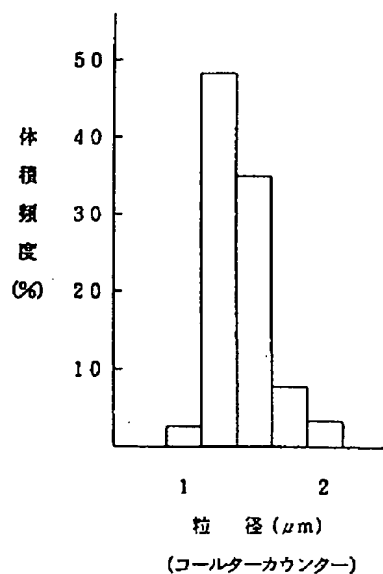
第1図は、実施例1で得られたポリメチルシルセスキオキサンの粒径分布を示すグラフである。

特許出願人 信越化学工業株式会社


代 理 人 弁 理 士 淺 田 清 輝

第1図

ポリメチルシルセスキオキサンの粒径分布



PRODUCTION OF POLYMETHYLSILSESQUIOXANE POWDER

Title:
Patent Number: JP2209927
Publication date: 90-08-21
Inventor(s): TERA E NOBUYUKI; others: 03
Applicant(s): SHIN ETSU CHEM CO LTD
Application Number: JP890031948 890209
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G77/06
Requested Patent:  JP2209927
Equivalents: JP2580315B2

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject uniform powder having narrow particle size distribution by dropping a specific methyltrialkoxysilane (or its partial hydrolyzate) into an aqueous solution of an alkali metal hydroxide having a specific concentration under specific condition and subjecting the compound to hydrolysis, condensation, neutralization and drying.

CONSTITUTION: The objective powder can be easily produced by dropping a methyltrialkoxysilane of formula (R is 1-4C alkyl) and/or its partial hydrolyzate (preferably methyltrimethoxysilane) into an aqueous solution of an alkali metal hydroxide (preferably aqueous solution of potassium hydroxide, etc.) having a concentration of 0.01-0.2mol/kg at a dropping rate (vg/min) satisfying the formula $v/V=0.6-6.0$ (preferably 0.8-4.0) wherein V(kg) is the total weight of the methyltrialkoxysilane and/or its partial hydrolyzate and the aqueous solution of the alkali metal hydroxide and subjecting the alkoxysilane compound to hydrolysis, condensation, neutralization and drying.